

工B04/2431

PCT/IB 04/02431

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

(30.08.04)

REC'D 30 AUG 2004

WIBG DPT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月 1日
Date of Application:

出願番号 特願 2003-285163
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP 2003-285163]

出願人 D S L. ジャパン株式会社
Applicant(s):

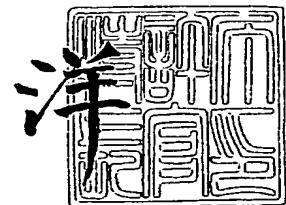
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特 2004-3056189

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00011
【提出日】 平成15年 8月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01B 33/12
C08K 3/36

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市杭瀬寺島 2丁目 1番 3号 塩野義製薬株式会社内
【氏名】 西 修吾

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県赤穂市加里屋 1125番地 塩野義製薬株式会社内
【氏名】 德永 竜也

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県赤穂市加里屋 1125番地 塩野義製薬株式会社内
【氏名】 大山 寿代

【特許出願人】
【識別番号】 000001926
【氏名又は名称】 塩野義製薬株式会社

【代理人】
【識別番号】 100108970
【弁理士】
【氏名又は名称】 山内 秀晃
【電話番号】 06-6455-2056

【選任した代理人】
【識別番号】 100113789
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉田 健一
【電話番号】 06-6455-2056

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 044602
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9720909
【包括委任状番号】 9905998

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

ベンゼン吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 20 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする非晶質シリカ粒子。

【請求項2】

ベンゼン吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $30 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 30 nm 以上 90 nm 以下であることを特徴とする請求項1記載の非晶質シリカ粒子。

【請求項3】

JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブラック－基本特性）に規定の方法によって測定した吸油量が $280 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載の非晶質シリカ粒子。

【請求項4】

JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブラック－基本特性）に規定の方法によって測定した吸油量が $300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載の非晶質シリカ粒子。

【請求項5】

JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブラック－基本特性）に規定の方法によって測定した吸油量が $320 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載の非晶質シリカ粒子。

【請求項6】

JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブラック－基本特性）に規定の方法によって測定した吸油量が $340 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載の非晶質シリカ粒子。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の非晶質シリカ粒子からなることを特徴とする医薬または農薬の吸着剤。

【請求項8】

請求項1～6のいずれかに記載の非晶質シリカ粒子からなることを特徴とする塗料用艶消し剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】高吸油性および高い構造性を有する非晶質シリカ粒子

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い吸油性および高い構造性を有する非晶質シリカ粒子に関するものであり、詳しくはベンゼン吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 20 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする非晶質シリカ粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

非晶質シリカ粒子は、その物理的、化学的特性に応じて、ゴム補強充填剤、農薬用担体、薬品吸収剤、製紙用充填剤、特殊紙用コーティング剤、樹脂配合剤、塗料用艶消し剤等の広範囲の用途に供されている。その使用用途に応じて、重要物性が異なり、多種類のシリカが市販されている。これらの中でも、医薬、農薬、動物薬、浴用剤等の薬品吸収（吸着・吸油）剤、製紙用充填剤、特殊紙用コーティング剤、塗料用艶消し剤等の用途については、吸油性能が高いことが重要な要因となっている。

一般に、非晶質シリカ粒子はアルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉛酸の中和反応によって製造することができ、その製造方法は湿式法と呼ばれている。湿式法は塩基であるケイ酸ナトリウムの水溶液に酸を加えていき、中性またはアルカリ性下で反応させ比較的濾過し易い沈殿ケイ酸を得る沈殿法と、ケイ酸ナトリウム水溶液の酸性溶液に塩基を加えて酸性下で反応させ、ゲル状のケイ酸を得るゲル法とに分類される。

【0003】

沈殿法シリカは、例えば、特許文献1に開示されているように、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と鉛酸の中和反応によって生じた1次粒子からなる2次粒子を、構造性を有するよう成長あるいは凝集させて沈殿ケイ酸スラリーを得、ろ過、乾燥および／または引き続いて粉碎および／または分級し製品とされる。すなわち、静置乾燥あるいは噴霧乾燥の後に、目的に応じて適当な粉碎機、例えば非特許文献1で開示されている様に、ピンなどの間での衝撃剪断・摩擦作用を利用して粉碎するピンミル、あるいは高圧のジェット気流にシリカ粒子をまきこんで相互衝突により粉碎するジェット粉碎機等を用いて粉碎される。これらの方法によって得られる一般的な沈殿法シリカは、BET比表面積が通常 $80 \sim 450 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲であり、場合により、 $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度のものもある。一般に、比較的細孔が大きく、吸油量が高いものが多い。主として汎用のゴム補強充填剤、農薬の吸着担体、塗料の艶消し剤、あるいは種々の媒体の粘度調整剤等として使用されている。

【0004】

一方、ゲル法シリカは、例えば特許文献2に開示されているように、酸性反応によって得られたゲルを水洗、乾燥後、粉碎して得られる。これらゲル法によるシリカは、一般的に沈殿法シリカに比べて小さな2次粒子が強く凝集しており、高負荷時において粒子が剪断を受けてもその構造性を保つので、合成皮革、プラスチック等のコーティング分野の用途には有効に使用されている。また、一般に沈殿法によるシリカより、嵩が低く、流動性も高いので、嵩が低い方が有利な医薬、農薬、動物薬用の吸着剤や、粉体の流動性改善剤としても使用されている。

【0005】

【特許文献1】特公昭39-1207号特許公報

【特許文献2】U.S.P. 2,466,842号特許公報

【非特許文献1】最新超微粉碎プロセス技術：ソフト技研出版部編、新技術情報センター発行、1985年、8～10頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、沈殿法シリカは、吸油量が高いため、例えば、塗料分野において艶消し剤として高い艶消し効果を発揮するが、塗膜の生地肌を重視し例えはサンドミル等の高シェアのものとで分散させるような使用分野においては、効果が極度に低減する場合がある。また、農薬、医薬、動物薬等の吸着剤として使用の際、ライン中の搅拌機、混合機や粉碎機で解碎や粉碎され、吸着性能が低下し、場合によっては、吸着させた薬品が漏れ出てきたり、更に、製造装置の機壁に付着したり、製造機のラインを閉塞されることもある。これらの原因は、非晶質シリカ粒子の細孔が比較的大きく碎け易いためであると考えられる。

一方、ゲル法シリカは、細孔が小さく比較的構造的に強いため、高負荷下において、粒子が剪断を受けてもその構造性を保つものの、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液と鉱酸とをpH 1～2という強酸性域で混合および／または反応させる必要がある。また、一般に洗浄は困難であり、硬い塊状のヒドロゲル中から副生するボウ硝等の塩類を完全に除去するためには36～48時間という長時間をかけて洗浄する必要がある。従って製造設備は、強酸性雰囲気に対する耐食材料が要求され、また長時間の洗浄を必要とするので、設備投資や製造コストが増大するという問題点を有している。また、ゲル法シリカは細孔が小さいため、比較的吸油速度が小さく、特に、医薬、農薬、動物薬、浴用剤等の薬品吸収（吸着・吸油）剤として使用する場合、製造時、液体薬品を吸収させるのに時間がかかるため、かなり注意深く、ゆっくりと液体成分を滴下しないと、液体薬品と非晶質シリカを含む粉末が強く凝集して粘性が上がり、ラインを詰まらせたり、搅拌混合機が止まったりして、製造できなくなることがある。さらに、粒子自身が硬いため、例えば、医薬、農薬、動物薬用の吸着剤や艶消し剤等として原材料と混合や粉碎する際に、設備の摩耗性が高く、改善が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記事情に鑑み、本発明者らは設備および製法上簡便で経済的な沈殿法シリカの製法をいかしながら、高いシェア、すなわち非晶質シリカ粒子に高い負荷をかけても、容易に吸油能が低下せず、かつ、吸油速度の高い非晶質シリカを製造すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、本発明者らは、細孔半径が15nm以上のメソポアでも比較的正確に測定できるベンゼン吸着等温線法によって、非晶質シリカ粒子の吸油能と細孔構造に重要な相関があることを見出した。すなわち、ベンゼン吸着等温線より得られた細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 20 nm 以上 100 nm であれば、非晶質シリカ粒子に高い負荷をかけても、吸油能が低下しにくく、かつ、高い吸油速度を維持していることを見出し、以下に示す本発明を完成した。

(1) ベンゼン吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 20 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする非晶質シリカ粒子。

(2) ベンゼン吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $30\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 30 nm 以上 90 nm 以下であることを特徴とする上記(1)記載の非晶質シリカ粒子。

(3) J I S K 6 2 1 7 - 4 (ゴム用カーボンブラック－基本特性) に規定の方法によって測定した吸油量が $280\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の非晶質シリカ粒子。

(4) J I S K 6 2 1 7 - 4 (ゴム用カーボンブラック－基本特性) に規定の方法によって測定した吸油量が $300\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の非晶質シリカ粒子。

(5) J I S K 6 2 1 7 - 4 (ゴム用カーボンブラック－基本特性) に規定の方法によって測定した吸油量が $320\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であることを特徴とする上記(1)また

は（2）記載の非晶質シリカ粒子。

（6）J I S K 6 2 1 7 - 4 (ゴム用カーボンブラックー基本特性) に規定の方法によつて測定した吸油量が 3 4 0 m l / 1 0 0 g 以上であることを特徴とする上記（1）または（2）の非晶質シリカ粒子。

（7）上記（1）から（6）のいずれかに記載の非晶質シリカ粒子からなることを特徴とする医薬または農薬の吸着剤。

（8）上記（1）から（6）のいずれかに記載の非晶質シリカ粒子から成ることを特徴とする塗料用艶消し剤。

【発明の効果】

【0008】

高い負荷をかけても吸油量がほとんど低下しない非晶質シリカ粒子を発明した。本非晶質シリカ粒子は、高い吸油能を有するので、少量の非晶質シリカ粒子で多量のビタミンEを粉末化することができ、しかも艶消し効果は市販品に比べ高い。本非晶質シリカ粒子は、他に医薬、農薬の吸着剤、增量剤や各種ゴム等の充填剤として用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明における非晶質シリカ粒子の原料であるケイ酸アルカリは、特に限定されないが、例えば、工業製品として J I S に規格されている水ガラス等のケイ酸ソーダやケイ酸カリウム、さらには酸性白土等の粘土質原料より回収した易反応性のシリカにアルカリ金属の水酸化物溶液を反応させたケイ酸アルカリ等を使用することができる。上記、ケイ酸アルカリを水溶液として使用する場合、当該水溶液におけるシリカ濃度は、特に限定されないが、一般に 1 ~ 3 0 重量%、好ましくは 2 ~ 2 0 重量%、より好ましくは 2. 5 ~ 1 0 重量である。上記濃度よりも低ければ、製造効率が悪く経済的に不利となる恐れがあり、高ければ、反応溶液の粘性が高く、反応が不均一になつたり、反応後のシリカスラリーの取り扱いが非常に困難となる可能性がある。また、 $S i O_2 : M_2 O$ (Mはアルカリ金属である) のモル比は、一般に 2 : 1 ~ 4 : 1、好ましくは 2. 5 : 1 ~ 3. 5 : 1 である。これらは通常 2 号珪曹、3 号珪曹、4 号珪曹、などと呼ばれているものである。一般には、コストの面から 3 号珪曹が汎用される。

【0010】

非晶質シリカ粒子の製造における中和反応に用いる鉛酸は、特に限定されず、炭酸水、炭酸ガス、酢酸、ルイス酸、塩酸、硫酸、硝酸等が使用される。とりわけ、設備上、経済上の観点から、硫酸が多く使われる。上記、鉛酸水溶液の濃度は一般に 5 ~ 7 5 重量%、好ましくは 1 0 ~ 6 0 重量%、より好ましくは、1 0 ~ 4 5 重量% である。

【0011】

本発明の非晶質シリカ粒子を製造する方法としては、特に限定されないが、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と酸との中和反応を実施する従来の非晶質シリカを製造する上での公知の方法が用いられる。

例えば、従来のゲル法、沈降法、それらを組合せた製法が挙げられる。共に、一段反応で生成される核となる非晶質シリカ粒子と、その後の熟成による粒子の成長と凝集を制御すればよい。すなわち、核となる粒子の大きさやその細孔サイズ、ならびに、熟成後の粒子サイズや細孔サイズに着目して製造条件を決めればよい。両原料の接触による中和反応は、両原料のどちらか一方の原料をもう一方の溶液中に攪拌下に添加する方法や、両原料溶液を一定条件下に同時に接触させる方法がある。以下に製造例を示す。

【0012】

(非晶質シリカ粒子の製造 1：ゲル法での製造)

本発明の非晶質シリカ粒子は、まず、前記記載のケイ酸アルカリ水溶液と鉛酸水溶液とを pH 2 ~ 1 0 で中和反応させて、シリカ濃度が 2 ~ 1 0 % のシリカヒドロゲルスラリーを直接製造する。あるいは、ケイ酸アルカリ水溶液と鉛酸水溶液との中和により、シリカヒドロゾルを生成させ、これを一般に 3 0 分以上放置することにより、シリカ濃度が 5 ~ 3 0 重量% のシリカヒドロゲルに転化させてもよい。上記、中和反応の温度は、特に制限

はないが、均一な組織のゲル法シリカを形成させる点で、一般に50℃以下が好ましい。また、必要に応じて、湿式粉碎機等で剪断力をかけながら、中和反応させてもよい。その場合、ゲル化時間にもよるが、中和反応温度は70℃程度でもよい。

【0013】

得られたシリカヒドロゲルを水洗した後に、必要に応じ、水分調節・細孔調節のために熱処理を行なってもよい。条件は特に問わないが、結果として、細孔ピーク半径が20～100nmの範囲に入ればよい。通常、ゲル法の非晶質シリカ粒子は、細孔ピーク半径が10nm以下であり、定法より高温で長時間かつ必要に応じてpH5～9の高pH領域での熱処理が好ましい。例えば、熱処理の温度は、一般には40～200℃の範囲がよく、好ましくは70～190℃、より好ましくは100～170℃である。上記熱処理は、例えばオートクレーブ中で行なうことができ、その時間は、細孔半径に応じて調節すればよい。通常、5分～30時間、好ましくは30分～20時間、より好ましくは1時間～15時間である。

【0014】

その後、必要に応じ平均粒径が500μm以下、好ましくは2～200μm、より好ましくは3～100μmとなるように湿式粉碎してもよい。場合に応じ、熱処理前や熱処理中に粗粉碎してもよいが、ろ過効率が悪く、ろ過時に圧搾する場合などは再度凝集することがあるので、その場合はろ過後に再粉碎した方がよい。

【0015】

湿式粉碎には、それ自体公知の方法が適用される。例えば、ウイリー・A・バッコーフエン社製のダイノーミルのようなビーズミル、シルバーソン社製のハイシェアミキサー、特殊機器化製のホモミキサー、ラインミル等が好適に使用されるが、高速剪断が可能であれば、他の湿式粉碎機を使用することもできる。湿式粉碎時の温度は特に制限されないが、反応や熱処理中に実施する場合には、その条件で実施すればよい。その後、細孔調節終了後に実施する場合には、スラリーの温度が50℃を越えないようにすることが粒子間の凝集を少なくする上では好ましい。

その後、このシリカスラリーを、ろ過、乾燥後所定の非晶質シリカを得ることができる。乾燥は、通気乾燥や噴霧乾燥等の公知の方法で実施することができる。一般に高吸油量のシリカを得たい場合は、短時間で乾燥できる噴霧乾燥機やスピンドラッシュ乾燥機が好ましい。

噴霧乾燥機の場合、一般に噴霧ディスク（アトマイザー）によって、スラリーを微粒子化する方法と二流体ノズルを使用してスラリーを微粒子化する方法があるが特に制限されない。また、噴霧乾燥機で乾燥すれば、ほぼ球形の固体粒子の製造が可能になる。噴霧乾燥する熱風温度としては、80～600℃、好ましくは100～500℃、より好ましくは120～450℃である。吸油量の向上という点では、高温の方が有利であるが、600℃以上では耐熱性並びに設備設計上コストが膨大になる。一方、100℃以下では製造効率が悪い。実際には、噴霧乾燥機の性能と噴霧速度の関係で最適化すればよいが、通常上記温度範囲がよいと思われる。さらに、必要に応じて、乾燥前のスラリーにアルキルジメチルベンジルアノニウムクロリド等のカチオン性界面活性剤を添加することにより、水相中で粒子の表面から水を排除しやすくし、乾燥工程での非晶質シリカ粒子の収縮を効果的に抑制することができ、吸油量を向上させることができる。

【0016】

(非晶質シリカ粒子の製造2：沈殿法での製造)

本発明の非晶質シリカ粒子を製造するもう一つの方法として、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸水溶液とをpH5～10で中和反応させ、シリカ濃度2～10%のシリカヒドロゲルスラリーを製造する。この場合のケイ酸アルカリや鉱酸の種類や濃度、中和の方法は前記のとおりである。中和温度としては、特に限定はないが、好ましくは30℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは70℃以上である。30℃未満の温度では、反応が遅く効率的ではない。また、必要に応じて、先に挙げた湿式粉碎機等で剪断力をかけながら、中和反応させてもよい。その後、生成したシリカヒドロゲルの物性に応じて、熟成す

ればよい。

熟成の条件として、一般にpH 6～12、50～130℃で3～180分間、好ましくはpH 7～11.5、60～110℃で3～165分間、より好ましくはpH 8～11、65～100℃で5～150分間、特に好ましくはpH 8～11、70～100℃で5～140分間熟成を行えばよい。また、必要に応じて、先に挙げた湿式粉碎機等で剪断力をかけながら、熟成させてもよい。

【0017】

さらに、必要に応じ、2段目の反応として、先の反応で得られたスラリーにケイ酸ナトリウム水溶液を加えながら鉱酸を同時に添加してもよい。この場合、2段目の反応として添加する鉱酸の濃度は前期記載の濃度範囲と同様であるが、ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度は、一段反応のときと同じかそれよりも低濃度のものが好ましい。更に、2段目の反応時のpHは一定である方が好ましく、一般にはpH 4～10、好ましくはpH 6～10、より好ましくはpH 7～9.5である。その後、得られたシリカヒドロゲルスラリーのpHを4以下、好ましくは3以下にして2段目の反応をとめる。必要に応じ、スラリーを水で希釈し、場合によりロータリーポンプ、および、ハイドロサイクロンで粗粒子を分離した後、ろ過・水洗する。ろ過、水洗は、フィルタープレスやロータリーフィルター等の公知の機器を用いて実施できる。

【0018】

こうして得られたフィルターケーキを適当な大きさに解碎し、通気乾燥したり、水を添加しながら攪拌して、再度スラリー化した後、そのスラリー溶液を噴霧乾燥機またはノズル乾燥機によって、乾燥してもよい。上記乾燥機によって、特定の粒度分布を調整することができる。これは乾燥機の種類および適用する噴霧圧力の選択により、調整することができる。特に高吸油量のシリカを得るには、噴霧乾燥機で乾燥をおこなうことが好ましい。噴霧乾燥機の場合、前記記載の条件で乾燥すればよい。

【0019】

また、得られるシリカのpHは、用途に応じ適正pHが異なる。とりわけ医農薬の吸着剤として使用する際には、ビタミンEなどの医薬有効成分や有機リン剤などの農薬有効成分の安定性にも影響し、きわめて重要である。このような医農薬等の吸着剤として使用する場合の非晶質シリカ粒子のpHは、一般にpH 3～10、好ましくは4～9、より好ましくは5～8であるが、場合に応じて、酸性で安定な化合物では酸性に、アルカリ性で安定な化合物ではアルカリ性に調節したシリカを適用すれば、吸着される医農薬を安定化することができる。pHを調節する方法としては、乾燥前のシリカスラリーのpHを調節する方法と乾燥後にアンモニアガス等の添加により調節する方法がある。

【0020】

このように製造された非晶質シリカ粒子の細孔構造を解明するために、細孔半径が20nm以上のメソポアでも比較的正確に測定できるベンゼン吸着等温線法によって細孔分布曲線を測定した。

ベンゼン吸着等温線より得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の極大値を示す細孔半径（細孔ピーク半径）は20nm以上100nm以下、好ましくは、25nm以上95nm以下、より好ましくは、30nm以上90nm以下である。細孔ピーク半径が20nm以下では、シリカ粒子が強く凝集して細孔が小さく、吸油速度が低くなり、また、固すぎて、設備の摩耗が問題になる可能性がある。一方、細孔が100nm以上では、高いオープン構造を取っており、粒子間の凝集が弱く、粒子自身が崩壊しやすくなる恐れがある。

すなわち、細孔半径が20nm以上100nm以下の細孔構造を有するシリカを合成することで、強度を調節し、かつ、毛細管現象による吸着・吸収速度の改良を実施できる。また、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20\text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上、好ましくは、 $25\text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上、より好ましくは $30\text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上である。 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20\text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 未満であると、極大ピークを持たないオープン構造のものと構造上の差

異がほとんどなく、高シェア一下での吸油性能の低下が顕著となる恐れがある。

【0021】

非晶質シリカ粒子の吸油量は、DBP（ジブチルフタレート）の吸油量を指標としたJIS K 6217-4（プラベンダー法）法によって測定する。本発明の非晶質シリカのDBP吸油量は非晶質シリカ粒子100gあたり通常260ml（260ml/100g）以上であるが、好ましくは、280ml（280ml/100g）以上、更に好ましくは300ml（300ml/100g）以上、より好ましくは320ml（320ml/100g）以上、特に好ましくは340ml（340ml/100g）以上である。

【0022】

上記JIS試験法においてDBPの滴下速度は4ml/分で一定であるが、一般に滴下速度と吸油量の関係に相関がある。通常、DBP滴下速度を高くすると、測定終点までのプラベンダーでの攪拌時間が短くなり、非晶質シリカ粒子への負荷の総量が低下するため、非晶質シリカが潰れにくくなる。したがって、細孔構造が維持されやすくなるため、通常の条件に比べ、一般に吸油量は向上する。すなわち、DBP滴下速度を変えたときの吸油量の増大が大きいものほど、構造的に弱い粒子であることができる。

一方、プラベンダー法は、吸油したシリカの粘性の変化をトルクの変化で測定するものである。したがって、DBP滴下速度が高くなると、シリカがDBPを吸油して粘度上昇するのに要するタイムラグの間に滴下されるDBP量が増えるので、見掛け上吸油量は増大する。いいかえれば、DBP滴下速度を高くした時の吸油量の増大量が大きいものほど、吸油速度の低い粒子だといえる。つまり、DBP滴下速度を変更したときに吸油量に影響する因子には、構造的な強度とDBP吸収速度の二つがあり、構造的に強くて、かつ、DBP吸油速度の高いものの吸油量は、DBP滴下速度の影響を受けにくいといえる。しかし、一般に、細孔半径の大きい非晶質シリカ粒子は構造的には弱いが、吸油速度は高く、細孔半径の小さな非晶質シリカ粒子は構造的には強いが、吸油速度は低い。そこで、構造的な強弱に関する構造因子と吸油速度の因子について、DBP滴下速度を低速-中速-高速と変更したときの、吸油量への影響度を考慮した。構造因子は攪拌時間の影響が強く、吸油速度の因子は滴下速度の影響が強い。すなわち、吸油量への影響として、低速-中速領域では吸油速度の因子よりも構造因子の影響が大きく、中速-高速領域では、構造因子よりも吸油速度の因子の影響が大きいと考えられる。

以上により、以下の2式から、DBP滴下速度、すなわち、非晶質シリカ粒子にかかる負荷を変更した場合の吸油量の指標を求めた。

指標1：DBP滴下速度に対する吸油量の変化の総合指標

$$\text{指標1 [分/100g]} = (\text{滴下速度 } 7 \text{ ml/分時の吸油量 [ml/100g]} - \text{滴下速度 } 2 \text{ ml/分時の吸油量 [ml/100g]}) / 5 \text{ [ml/分]} \quad (I)$$

上記式(I)の値が低いほど、硬くて構造的に強く、吸油速度の高い非晶質シリカ粒子といえる。

指標2：吸油速度の影響に関する指標

$$\text{指標2} = (\text{滴下速度 } 7 \text{ ml/分時の吸油量 [ml/100g]} - \text{滴下速度 } 4 \text{ ml/分時の吸油量 [ml/100g]}) / (\text{滴下速度 } 4 \text{ ml/分時の吸油量 [ml/100g]} - \text{滴下速度 } 2 \text{ ml/分時の吸油量 [ml/100g]}) \quad (II)$$

上記式(I)は、構造強度の影響と吸油速度の影響をあわせたものである。上記式(I)は、分母分子とも、構造強度の影響と吸油速度の影響をあわせたものではあるが、分母は構造因子の方の影響が強く、分子は吸油速度の影響が生じやすい。したがって、上記式(II)によって、構造因子の影響を小さくして吸油速度の影響を評価できる。すなわち、この値が1より小さいものは、非晶質シリカ粒子の構造因子を除いた上で吸油速度が高いものといえる。

本発明の非晶質シリカ粒子において、上記式(1)のDBP滴下速度に対する吸油量の変化の総合指標である指標1は、一般に9.5以下、好ましくは9以下、より好ましくは8.5以下であり、さらに好ましくは8以下である。特に好ましくは6以下である。一方、上記式(2)の吸油速度の指標値である指標2は、一般に1.2以下、好ましくは1

1以下、より好ましくは1.0以下であり、さらに好ましくは0.8以下である。粒子の構造が強く、かつ吸油速度が高い非晶質シリカ粒子といえるのは、指標1および指標2が同時に上記範囲以内であればよい。

【0023】

BET比表面積は、非晶質シリカ粒子の基本物性の一つであり、吸油量はもちろん粒子の透明性や非晶質シリカ粒子のハンドリングに影響する。本発明において、一般に、 $50 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $140 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であれば、大きい細孔が少量あることになり、非晶質シリカ粒子への負荷により、細孔が潰れやすくなり、ハイシェア下での吸油能は低下する。また、非晶質シリカ粒子の透明性も低下するので、艶消し効果が低減する恐れがある。一方、 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きければ、細孔径が非常に小さく、透明性は向上するが吸油能が低下する。

【0024】

こうして得られた非晶質シリカ粒子をそのまま商品化してもよいし、用途に合わせて粒度調節することもできる。通常、粒度調節は、粉碎後、乾式分級して実施できる。粉碎機は、特に限定されず、ジェット-0-マイザー等の気流衝撃式粉碎機、アトマイザー等のハンマーミル、遠心粉碎機のようなピンミル等の公知の粉碎機が使用できる。分級機も得に限定されないが、精密な分級を要する場合には、ミクロプレックスやターボクラシファイア等の乾式分級機が好適である。一方、水洗後のシリカスラリーを沈降分級機、水力分級機、機械分級機、遠心分級機等の湿式分級機で分級後、乾燥してもよい。特に、インクジェット記録用紙用充填剤、艶消し剤、アンチブロッキング剤等では、粒度調節が重要である。

本発明の非晶質シリカ粒子の平均粒子径である体積基準のメジアン径は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.75 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある。上記範囲内であれば、少ない配合量で艶消し作用やアンチブロッキング作用を発現させることができる。

【0025】

かさ密度は非晶質シリカ粒子のハンドリングにおいて、非常に重要な物性である。本発明非晶質シリカ粒子のかさ密度は、 $20 \sim 200 \text{ g}/1$ 、好ましくは $30 \sim 150 \text{ g}/1$ 、より好ましくは $40 \sim 125 \text{ g}/1$ である。かさ密度が $20 \text{ g}/1$ 未満であれば、非常にかさ高くハンドリングが困難である恐れがあり、また $200 \text{ g}/1$ よりも大きければ、各種用途での使用量が増大したり、吸油量が低下する可能性がある。

【0026】

本発明非晶質シリカ粒子の物性は、好ましくはベンゼン吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上で、そのときの細孔半径が 20 nm 以上 100 nm 以下であり、JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブラック-基本特性）に規定の方法による吸油量が $28.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上で、DBP滴下速度に対する吸油量の変化の指標値（指標1）が 9.5 以下でかつ吸油速度の指標値（指標2）が 1.2 以下である。より好ましくは、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値の最大値が $25 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 25 nm 以上 95 nm 以下であり、JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブラック-基本特性）に規定の方法による吸油量が $30.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上で、指標1が 9 以下でかつ指標2が 1.1 以下である。さらに好ましくは、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値の最大値が $30 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 30 nm 以上 90 nm 以下であり、JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブラック-基本特性）に規定の方法による吸油量が $34.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上で、指標1が 8.5 以下でかつ指標2が 1.0 以下である。

【0027】

本発明非晶質シリカ粒子の物性について、より詳しくは、好ましくは $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値の最大値が $20 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上で、JIS K 6217-4（ゴム用カーボンブ

ックー基本特性)に規定の方法による吸油量が280ml/100g以上、指標1が9.5以下でかつ指標2が1.2以下であり、BET比表面積が50~800m²/g、平均粒子径が0.5~100μm、かさ密度が20~200g/lである。より好ましくは、△Vp/△Rp値の最大値が25mm³/nm·g以上であり、そのときの細孔半径が25nm以上95nm以下で、JIS K6217-4(ゴム用カーボンブラック基本特性)に規定の方法による吸油量が300ml/100g以上、指標1が9.0以下でかつ指標2が1.1以下であり、BET比表面積が100~700m²/g、平均粒子径が0.75~50μm、かさ密度が30~150g/lである。さらに好ましくは、△Vp/△Rp値の最大値が30mm³/nm·g以上であり、そのときの細孔半径が30nm以上90nm以下で、JIS K6217-4(ゴム用カーボンブラック基本特性)に規定の方法による吸油量が320ml/100g以上、指標1が8.5以下でかつ指標2が1.0以下であり、BET比表面積が140~450m²/g、平均粒子径が1~20μm、かさ密度が40~125g/lである。

【0028】

本発明の非晶質シリカ粒子の主な用途としては、プローフィルムのプロッキング防止、粉体の流動性や貯蔵安定性の改善、液状成分の固形化、粉粒体の固結防止、フィラー等が挙げられる。

具体的には、消泡材用の消泡効果向上剤、粉末消火剤の流動性改善剤や固結防止剤、各種粉体の流動性改善剤や固結防止等の貯蔵安定性改善剤、印刷インキのフィラー、新聞インキのにじみ防止、浄化吸着剤、ビール等の蛋白吸着用ろ過助剤、飼料中の液状成分の粉体化やミルク增量剤、脂肪コンク、粉体乳将、飲料用尿素、天然混合物等の固結性物質の固結防止剤、魚用飼料の油分や脂肪分の吸着剤、焼結防止剤、プラスチック工業やポリエチレン、ポリプロピレン、PVC(ポリ塩化ビニル)、HTVシリコーンゴム、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フェノール-メラミン樹脂等のプローフィルムのプロッキング防止剤、プレートアウト防止剤、更に上記樹脂並びにクロロプロレンゴム、サーモプラスティックゴム、シリコーンゴム用のフィラー、それら床材の機械的特性の改善剤、これらの成形コンパウンドの計量特性の改善剤や貯蔵時の固結防止剤、接着助剤、耐摩耗性の改善剤、TRクレープソールの耐熱寸法安定性の改善剤、発泡ポリスチレングラニュール予備成形物の固結防止剤、発泡スチロールの二次成形フィルムの模様構成の核形成剤として使用される。また、ラッカーやワニスペイントおよびその混合物において、エマルジョンペイントや装飾ペイント中の酸化チタン、白色顔料の一部置換え、塗料やインキ等の艶消し剤、沈降防止剤、粘度調節剤、固結防止剤としても使用される。

また製紙工業の分野では、二酸化チタンの一部置換え、ブループリンティングペーパーのコントラストの改善剤、紙用コート剤、特にインクジェット記録紙用填剤、製紙用裏抜け防止剤として有用である。

【0029】

医薬、農薬、浴用剤分野では、ビタミンA、ビタミンE、医薬活性成分、ピレスロイド、有機リン剤、生薬抽出成分等の液状成分の吸着剤、粉末化剤、增量剤、固結防止剤、流動性改善剤、粉碎助剤として使用される。例えば、ビタミンEを粉末化する場合、100gの本非晶質シリカ粒子に対し、重量比で好ましくは2.2倍以上、より好ましくは2.3倍以上、さらに好ましくは2.4倍以上のビタミンEが吸着できる。また、有効成分の安定性に応じてシリカのpHを調節することで、安定化剤としても使用される。農薬分野においては、上記の使用法に加え、各種フロアブル剤での沈降防止剤や、場合によっては効力増強剤としても使用される。

【0030】

また、界面活性剤の粉末化、流動性改善剤、固結防止剤として、バッテリーセパレーターの内填剤、接着剤の助剤、歯磨き粉中の増粘剤、助剤、ケイ酸ソーダのモル比調整用基材、ゴム薬品の粉末化、耐火物の粉流性改善剤、固結防止剤、断熱材、单品、あるいは壁中への塗り込み剤としての湿度調節剤、食品中の噴流性改善剤、固結防止剤、触感改善剤等として使用できる。

さらに、本発明の非晶質シリカは、また、クロマトグラフ担体、化粧料基剤、電子部品用塗料、電子部品用吸湿剤、その他の非晶質シリカ粒子の用途に用いることができる。

【0031】

上記非晶質シリカ粒子を農薬用担体として使用する場合、農薬原体と本シリカを混合し、公知で使用される全ての剤形に適用でき、特に規定されない。かつて從来の沈降性シリカが使用される分野では使用可能である。例えば、粉剤、水和剤等の微粉状製剤、粒剤、粉粒剤、顆粒水和剤等の粒状製剤や錠剤等の固体製剤、あるいは、液剤、油剤、乳化剤、マイクロエマルジョン剤等の均一溶液状製剤、水中懸濁剤、油中懸濁剤、水中エマルジョン剤、油中エマルジョン剤、マイクロカプセル剤のような乳化もしくは懸濁状製剤等の液体製剤が挙げられる。各々の製剤は、公知の組成物や公知の製造法により、製造できる。

例えば、固体製剤の場合、農薬原体が固体であったり、他の固体成分の助剤に対し、粉碎助剤や流動性改善剤、粉塵爆発低減剤、固結防止剤等として使用される。農薬原体が液体や半固体のとき、もしくは、製剤中に溶剤等を含有するときは、原体や溶剤の吸着剤等として使用される。また、液体製剤の場合には、沈降防止用の粘度調節剤や混合する固体成分の流動性改善剤として、あるいは、固体成分を粉碎後混合するような場合、粉碎助剤や流動性改善剤、粉塵爆発低減剤等として使用される。

【0032】

上記非晶質シリカ粒子は、それ自体公知の塗料中に配合して、艶消し塗料組成物とすることができる。塗料としては、樹脂の種類からいって、油性塗料、ニトロセルロース塗料、アルキッド樹脂塗料、アミノアルキッド塗料、ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料、塩化ゴム系塗料等の慣用のそれ自体公知の塗料の他に、ロジン、エステルガム、ペンタレジン、クマロン・インデンレジン、フェノール系レジン、変性フェノール系レジン、マレイン系レジン、アルキド系レジン、アミノ系レジン、ビニル系レジン、石油レジン、エポキシ系レジン、ポリエステル系レジン、スチレン系レジン、アクリル系レジン、シリコーン系レジン、ゴムベース系レジン、塩素化物系レジン、ウレタン系レジン、ポリアミド系レジン、ポリイミド系レジン、フッ素系レジン、天然あるいは合成の漆等の1種あるいは2種以上を含有する塗料が挙げられる。

【0033】

また、用いる塗料は、その用い方によって、溶液型塗料、水性塗料、紫外線硬化型塗料、粉体塗料等の任意のものであってよいが、本発明は溶液型塗料、水性塗料に特に適している。

【0034】

この溶液型塗料の有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、n-ヘプタン、n-ヘキサン、アイソパー等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、エタノール、プロパノール、ブタノール、ダイアセトンアルコール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等の1種または2種以上を用いることができる。原料溶液中の樹脂分濃度は、一般に5～70重量%、特に10～60重量%の範囲であるのが適当である。

【0035】

水性塗料としては、水溶液型の塗料の他、自己乳化型あるいは界面活性剤乳化型の塗料が使用される。水性塗料の樹脂としては、水性媒体に水溶化されたあるいは自己乳化されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂あるいはこれらの2種以上の組み合わせを挙げることができる。自己乳化型樹脂では、カルボキシル基をアンモニアあるいはアミン類で中和することにより、あるいは含有されるアミンを4級化することにより自己乳化性が付与される。また、種々のラテックス樹脂も使用される。樹脂分濃度は、一般に10～70重量%、好ましくは20～60重量%の範囲にあるのが適当である。

る。

【0036】

紫外線（UV）硬化型塗料としては、ハイソリッドレジン、例えばUV硬化型のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が単独あるいは2種以上の組み合わせで使用される。

【0037】

粉体塗料としてはポリアミド、ポリエステル、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、セルロース誘導体、ポリエーテル、塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂の他、エポキシ樹脂、エポキシ／ノボラック樹脂、イソシアネートあるいはエポキシ硬化型ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0038】

本発明に用いる非晶質シリカ粒子は、その表面を無機酸化物、例えば酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、シラン系、チタニウム系あるいはジルコニウム系のカップリング剤で被覆し、あるいは表面処理しておくことができる。

【0039】

また、本発明の非晶質シリカ粒子は、金属石鹼、樹脂酸石鹼、各種樹脂からワックス類等のコーティング等を所望により施すことができる。特に、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸変性ポリエチレンワックス等オレフィン系樹脂ワックスや、動植物系ワックス、鉱物系ワックス等のワックスによる処理が、艶消し効果増大や耐擦傷性向上に有効である。このコーティング処理は、水洗上がりの非晶質シリカのケーキにワックスの水性エマルジョンを添加し混合することにより、容易に行うことができる。非晶質シリカ粒子100重量%あたり1～20重量%、好ましくは3～15重量%のワックスで表面処理されていることが好ましい。

【0040】

本発明においては、前述した非晶質シリカ粒子を単独で艶消し剤として使用するほか、他の充填剤や顔料と組合せて塗料の配合に使用しうる。組合せで使用する無機成分としては、アルミナ、アタパルガイト、カオリン、カーボンブラック、グラファイト、微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリサイト、フリント、炭酸カルシウム、タルク、長石粉、二硫化モリブデン、バライト、ひる石、ホワイティング、マイカ、ろう石クレイ、石こう、炭化ケイ素、ジルコン、ガラスピーズ、シラスバルーン、アスペスト、ガラス繊維、カーボン繊維、ロックウール、スラグウール、ボロンウスイカ、ステンレススチール繊維、チタン白、亜鉛華、ベンガラ、鉄黒、黄色酸化鉄、ゼオライト、ハイドロタルサイト、リチウム、アルミニウム、カーボネート、チタンエロー、酸化クロムグリーン、群青、紺青等が挙げられる。

【0041】

また、本発明の非晶質シリカ粒子は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるいは各種ゴム配合用の充填剤、特にアンチプロッキング剤としても有用である。アンチプロッキング剤として配合する熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂が好適なものであり、特に低密度、中密度あるいは高密度のポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、あるいはこれらのエチレンから α -オレフィンとの共重合体であるポリプロピレン系重合体、線状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオノン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられ、これらは単独でもあるいは2種以上のブレンド物の形でも使用できる。本発明の非晶質シリカ粒子は、メタロセン触媒を用いて製造したオレフィン系樹脂フィルムのアンチプロッキング剤として有用であり、従来のアンチプロッキング剤に見られた着色傾向を解消することができる。

本発明のアンチブロッキング剤は、それ自体公知の他の樹脂フィルムにも配合することができ、例えばナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルファン、塩化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂等に配合することもできる。

アンチブロッキング剤としての用途の場合、上記非晶質シリカ粒子を、熱可塑性樹脂100重量%あたり、0.005~10重量%、好ましくは0.05~3.0重量%、より好ましくは0.1~1.0重量%の割合で配合することができる。

【0042】

本発明の非晶質シリカ粒子は、充填剤として、上記熱可塑性樹脂や、各種ゴム、熱可塑性エラストマーあるいは熱硬化性樹脂に配合することができる。

ゴム用のエラストマー重合体としては、例えばニトリルブタジエンゴム（NBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロブレンゴム（CR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソブレン（IIB）、ブチルゴム、天然ゴム、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、エチレン-プロピレンジエンゴム（EPDM）、ポリウレタン、シリコーンゴム、アクリルゴム等がある。熱可塑性エラストマーとしては、例えばスチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体、水素化スチレン-イソブレン-スチレンプロック共重合体等が挙げられる。

【0043】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、フラン-ホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、ケト-ホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、あるいはこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

充填剤としての用途の場合、上記熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるいはエラストマー100重量%あたり、0.5~20重量%、好ましくは2~10重量%の割合で配合することができる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。
(実施例1)

95℃で7.3%のケイ酸ナトリウム溶液90001に20%の硫酸を431/分の速度で30分間滴下し、その後直ちにpH4に調整して、ろ過、水洗後、10%濃度のシリカヒドロゲルスラリーを製造し、大川原化工製のスプレードライヤーで噴霧乾燥し、サイクロン品を得た。回収した粉末をアトマイザーで粉碎後、ターボクラシファイナーで分級した。

(実施例2)

剪断力をかけながら95℃で3.8%のケイ酸ナトリウム溶液90001に20%の硫酸を21.51/分の速度で30分間滴下し、その後90分間熟成させ、そのスラリーに、9.8%のケイ酸ナトリウム溶液を38.31/分、20%の硫酸を8.31/分で75分間同時注加後30分間95℃で保ち、直ちにpH4に調整して、シリカヒドロゲルスラリーを得た。このスラリーをろ過、水洗後、10%程度のスラリーを調整し、大川原化工製のスプレードライヤーで噴霧乾燥し、サイクロン品を得た。回収した粉末をアトマイザーで粉碎後、ターボクラシファイナーで分級した。

比較例としては、市販の非晶質シリカ粒子を用いた（比較例1：サイリシア350【富士シリシア社製】、比較例2：ミズカシールP-526【水澤化学社製】、比較例3：シペルナート50S【デグサ社製】）。

次に、諸物性の測定方法を示す。

【0045】

(試験例1) ベンゼン吸着等温線測定法

ベンゼン吸着等温線の測定には、ファーマテックジャパン Vol.12 No.2 85-94 (1996) 中の図1に記載の自動吸着装置を用いた。また、測定に際し、試料の前処理として、サンプル管に秤取した試料を25℃で8時間、真空 (1×10^{-2} Torr) 脱気処理をおこなった。

前処理済サンプル管を自動吸着装置にセットし、死容積測定後、下記条件にて吸着等温線の測定を行った。

- ・ 温度条件：測定温度：10℃、恒温槽温度：40℃
- ・ 吸着平衡時間：20分
- ・ 吸着質：ベンゼン（10℃での飽和蒸気圧：45.5 Torr）
- ・ 細孔分布曲線の解析

上記測定より、ベンゼンの吸着等温線を求め、吸着側データをJIS-K1150に準拠してドリモアヒールの解析法[D.Dollimore, G.R.Heal, J.Appl.Chem., 14, 109 (1964)]により細孔分布曲線を求めた。尚、解析の際に必要な標準等温線（ベンゼン、25℃）はJOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 165, 532-535(1994)記載のデータを使用し、ベンゼンの飽和蒸気圧を解析時に確認し、変動がある場合は飽和蒸気圧の補正を行った。

- ・ 細孔ピークおよび細孔ピーク半径の測定：

細孔分布曲線より、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ の最大値を示すところを細孔ピークとし、そのピークでの半径を細孔ピーク半径としてnm表示で表す。

(試験例2) 吸油量測定法

JISK6217-4（ゴム用カーボンブラック基本特性）に規定の方法に準拠して測定した。ただし、JIS-K 6217-4では、試料の本来所持している物性という観点から試料を前処理し、105℃での乾燥原料が0%で測定しているが、本発明では実使用時の使用性という観点から、市販品は乾燥処理なしで、実施例の非晶質シリカ粒子は、流通用の乾燥処理のみで吸油量測定に供試した。

さらに、下式でDBP滴下速度に対する吸油量の変化の指標（指標1）および吸油速度の影響（指標2）を求めた。

指標1：DBP滴下速度に対する吸油量の変化の指標指標1 [分/100g] =

$$(滴下速度 7 \text{ ml}/\text{分時の吸油量} [\text{ml}/100\text{g}] - 滴下速度 2 \text{ ml}/\text{分時の吸油量} [\text{ml}/100\text{g}]) / 5 [\text{ml}/\text{分}] \quad (\text{I})$$

上記式(I)の値が低いほど、硬くて吸油速度の高い非晶質シリカ粒子といえる。

指標2：吸油速度の影響

$$\text{指標2} = (滴下速度 7 \text{ ml}/\text{分時の吸油量} [\text{ml}/100\text{g}] - 滴下速度 4 \text{ ml}/\text{分時の吸油量} [\text{ml}/100\text{g}]) / (滴下速度 4 \text{ ml}/\text{分時の吸油量} [\text{ml}/100\text{g}] - 滴下速度 2 \text{ ml}/\text{分時の吸油量} [\text{ml}/100\text{g}]) \quad (\text{II})$$

【0046】

(試験例1、2の結果)

表1に実施例1、2および比較例1～3の滴下速度、指標1、滴下速度4ml/分と2ml/分の吸油量の差（下記表中「A」）、滴下速度7ml/分と4ml/分の吸油量の差（下記表中「B」）および指標2の測定結果を表1に示す。

【表1】

細孔ピーク半径(nm)	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
滴下速度の2ml/分の吸油量	295.0	330.0	294.3	283.1	273.1
滴下速度の4ml/分の吸油量	318.1	352.0	304.0	312.0	283.1
滴下速度の7ml/分の吸油量	334.3	359.3	318.1	333.1	298.7
指標1	7.86	5.86	4.76	10.0	5.12
A	23.1	22.0	9.7	28.9	10.0
B	16.2	7.3	14.1	21.1	15.6
指標2	0.70	0.30	1.45	0.73	1.56

比較例1：サイリシア350 [富士シリシア社製]、比較例2：ミズカシールP-526 [水澤化学社製]、比較例3：シベルナート50S [デグサ社製]

指標1：数字が小さいほど、硬くて吸油速度の高い。

指標2：1以上 構造因子を除いた上で、吸油速度が低い。

1以下 構造因子を除いた上で、吸油速度が高い。

上記の結果より、実施例1、2の非晶質シリカ粒子の細孔ピーク半径は、いずれも、30nm以上90nm以下であった。一方、比較例1～3の細孔ピーク半径は、上記範囲外であった。また $\Delta V_p / \Delta R_p$ の最大値は、図1～5に示すように、実施例1、2においては、 $30\text{ mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ 以上であった。一方、比較例2の非晶質シリカ粒子は、明確な細孔ピークが観察されなかった。

比較例1、3は、細孔ピーク半径が小さく、滴下速度の2ml/分および7ml/分の吸油量から算出した指標1の値は比較的小さいが、吸油速度の指標である指標2の値は1以上で吸油速度は低い。すなわち、構造は硬いものの、吸油速度は低い非晶質シリカである。一方、比較例2は、特定の細孔ピーク半径をもたず、高いオープン構造をとっていると考えられ、指標1の値は大きく、かつ指標2は1以下であり、吸油速度は高いものの、構造上弱く、壊れやすい非晶質シリカ粒子といえる。

実施例1、2は、総合指標において比較例1、3と同等であり、指標2は比較例2と同等に低く、硬くて構造的に強く、吸油速度の高い非晶質シリカ粒子であることが明らかとなった。

【0047】

(試験例3) 比表面積測定法 [窒素吸着法]

比表面積は窒素吸着法により測定し、細孔ピーク半径はベンゼン吸着法より算出した値を用いた。詳しくは以下の方法より算出する。

160℃で90分間真空脱気した試料を、日本ベル(株)製全自动比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP 28)を用いて、窒素ガスの吸着等温線を測定し、BET法より算出する。(参考文献: S.Brunauer, P.H. Emmett, E.Teller, J.Amer.Chem.Soc., 60, 309 (1938))

(試験例4) 平均粒径 [体積平均径] 測定法

コールター社のマルチサイザーハイIIを用い、適当なアーチャーチューブを選択して測定した。

(試験例5) ビタミンE吸油量測定法

BENCH KNEADER(入江商会製:全容量2L)に直径1mmの孔を開けたビタミンE滴下用のパイプを装着する。次に約1Lのシリカをニーダー内に充填し、約60から80℃に加温して低粘度化させたビタミンEを滴下しながら攪拌し、吸油させる。吸油時に生じたダマの解碎のため、吸油後のシリカをジューサーミキサーで30～60秒攪拌する。

評価方法: 柴田科学社製の小型粉碎機(パーソナルミル、SCM-40A型)に2～5g入れ、約30秒攪拌し、粉末の状態を確認し、外観が微粉末から微粒状、若しくは、白色から黄白色に変化する直前を最大吸着量とし、最大吸着量=ビタミンE吸着量(g)/

吸着前非晶質シリカ粒子の重量 (g) とした。

【0048】

(試験例3、4、5の結果)

比表面積、平均粒径、ビタミンE吸着量の測定結果を表2に示す。

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
比表面積 (m^2/g)	232	204	264	161	331
平均粒子径 (μm)	1.1. 2	2. 7	2. 9	3. 5	8. 8
ビタミンE吸着量	2. 4	2. 4	2. 1	-	2. 2

実施例の非晶質シリカ粒子の比表面積は、200～240 (m^2/g) であり、また平均粒子径も2～12 μm であった。ビタミンEの吸着量に関して、比較例1、3の非晶質シリカ粒子に比べ、実施例1、2の非晶質シリカ粒子のビタミンEの吸着量は高くなり、液状の医薬、農薬等の吸着剤として有用であることが見出された。

【0049】

(試験例6) 塗料用艶消し剤としての非晶質シリカ粒子の応用

塗膜艶消し効果試験法

塗膜形成剤として2液形ポリウレタン塗料(関西ペイント(株)製常乾形Retan PG80III Clear)を用いる。この2液形ポリウレタン塗料に試料を4部添加し、ディスパー分散機(安川電気製作所製のACマグネットィックスター型式: HXI-7)を用いて2000 rpmで15分間分散させた後に、ポリウレタン塗料用硬化剤(関西ペイント(株)製常乾形Retan PG80III硬化剤)を混合し(塗料:硬化剤=90:10)、希釈剤(トルエン)を加え粘度調整した後、アプリケーター(上島製作所製のドクターブレード3 mil)を用いて黒色光沢紙に塗布し、60℃で硬化させ塗膜片を調製した。次いで日本電色工業(株)製のクロスメータ300Aを用いて60°Gloss(光沢率(%))を測定した。

艶消し効果の指標となる60°鏡面反射率(%)を実施例1、2および比較例1の非晶質シリカ粒子について測定した。

(試験例6の結果)

測定した60°鏡面反射率(%)を表3に示す。その結果、実施例1および2の反射率は、比較例1の反射率に比べ低く、艶消し効果が高いということが明らかとなった。

【表3】

	60°鏡面反射率 (%)
実施例1	10. 7
実施例2	4. 2
比較例1	23

【産業上の利用可能性】

【0050】

高い負荷をかけても吸油量がほとんど低下しない非晶質シリカ粒子を発明した。本非晶質シリカ粒子は、高い吸油能を有するので、少量の非晶質シリカ粒子で多量の医薬、農薬、飼料、化粧品、芳香剤、洗剤、液状ビタミン等の液状薬品を粉末化することができ、しかも艶消し効果は市販品に比べ高い。本非晶質シリカ粒子は、他に農薬の増量剤や各種ゴムやインクジェット用紙等の充填剤として用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】実施例1非晶質シリカ粒子のベンゼン吸着等温線

細孔半径ピーク： 42 nm 、 $V_p : 2625\text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

【図2】実施例2非晶質シリカ粒子のベンゼン吸着等温線

細孔半径ピーク： 55 nm 、 $V_p : 2578\text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

【図3】比較例1非晶質シリカ粒子のベンゼン吸着等温線

細孔半径ピーク： 15 nm 、 $V_p : 2213\text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

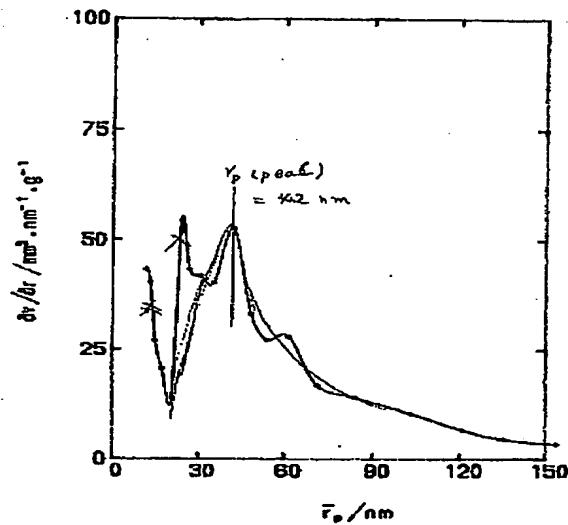
【図4】比較例2非晶質シリカ粒子のベンゼン吸着等温線

細孔半径ピーク：ピークなし、 $V_p : 1000\text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

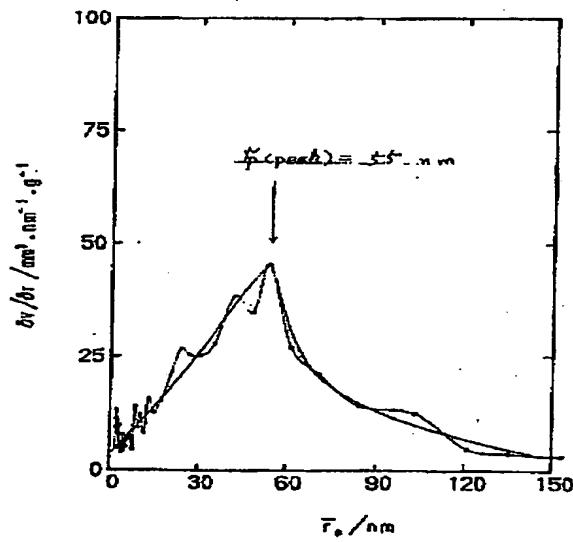
【図5】比較例3非晶質シリカ粒子のベンゼン吸着等温線

細孔半径ピーク： 12 nm 、 $V_p : 3312\text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

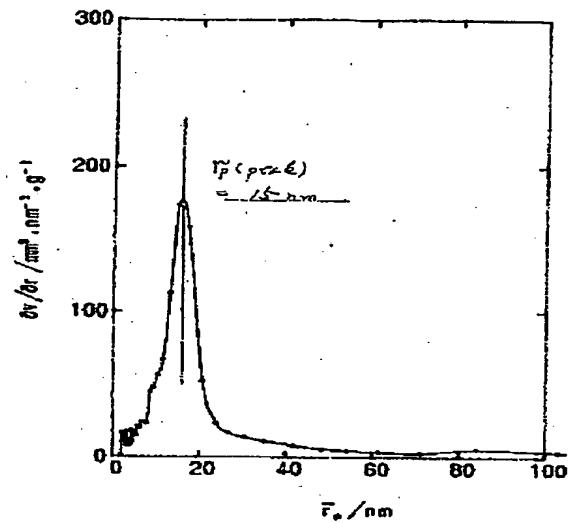
【書類名】図面
【図 1】



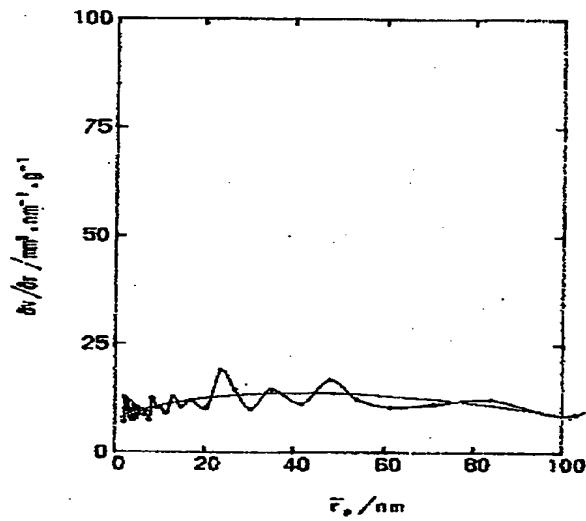
【図 2】



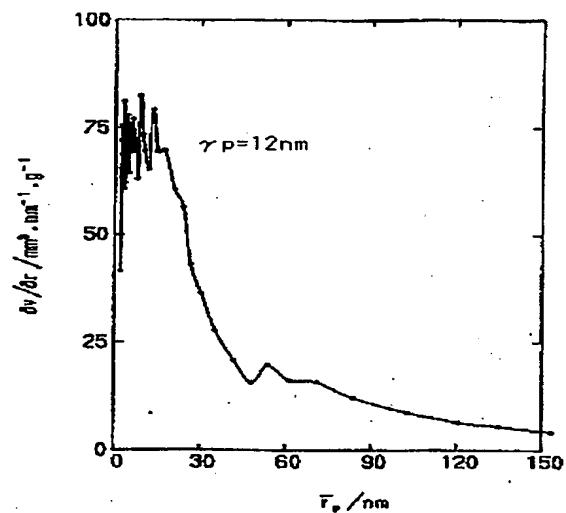
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

高い吸油性および高い構造性を有し、非晶質シリカ粒子に高い負荷をかけても吸油性がほとんど低下しない非晶質シリカ粒子を提供する。

【解決手段】

少なくとも、ベンゼン吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積、 R_p は細孔半径）の最大値が $20 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔半径が 20 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする、非晶質シリカ粒子。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 119335J
【提出日】 平成15年11月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-285163
【承継人】
 【識別番号】 303061362
 【氏名又は名称】 D S L. ジャパン株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100061815
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 矢野 敏雄
 【電話番号】 03-3503-3303
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094798
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山崎 利臣
 【電話番号】 03-3503-3303
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099483
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久野 琢也
 【電話番号】 03-3503-3303
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114890
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
 【電話番号】 03-3503-3303
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000217
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
 【提出物件の特記事項】 手続補足書により提出
 【包括委任状番号】 0316852

特願 2003-285163

出願人履歴情報

識別番号 [000001926]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番8号

氏名 塩野義製薬株式会社

特願 2003-285163

出願人履歴情報

識別番号 [303061362]

1. 変更年月日 2003年11月 4日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿二丁目8番1号
氏 名 D S L. ジャパン株式会社

2. 変更年月日 2003年11月 25日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号
氏 名 D S L. ジャパン株式会社